ÜBER DIE VERTEILUNG HÖHERMOLEKULARER SUBSTANZEN

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Conrad Brüschweiler

von Salmsach

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 5. Juli 1956

Der Dekan:
sig. *F. G. Houtermans*

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

Buchdruckerei Baumann AG, Bern — 1956

ÜBER DIE VERTEILUNG HÖHERMOLEKULARER SUBSTANZEN

Inauguraldissertation
der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Conrad Brüschweiler
von Salmsach

Von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag des Herrn Prof. Dr. R. Signer angenommen.

Bern, den 5. Juli 1956

Der Dekan:
sig. *F. G. Houtermans*

Gekürzte, von der Fakultät genehmigte Fassung. Mikrofilmkopien der ungekürzten Dissertation sind bei der Stadt- und Hochschulbibliothek Bern erhältlich.

Seite

34 Verteilungsversuche mit Derivaten von Cholesterin und 7-Dehydrocholesterin 73
341 Frühere Verteilungsversuche 73
342 Eigene Versuche 77

4 **Versuche zur Verteilung einer gelösten Substanz im Verhältnis 1 : 1 an einem andern als dem kritischen Punkt in zweiphasigen Dreikomponentensystemen** 86

5 **Zusammenfassung** 92

Literaturverzeichnis 94

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der Arbeit werden verschiedene flüssige, zweiphasige Dreikomponentensysteme beschrieben, die zu Verteilungsversuchen herbeigezogen werden sollen. Sie lassen sich nach ihren Eigenschaften in zwei Gruppen unterteilen. In der ersten werden Systeme zusammengefasst, die zur Trennung verschieden hoch gesättigter organischer Substanzen Anwendung finden können. Diese Systeme sind gekennzeichnet durch den Charakter der beiden nicht mischbaren Komponenten. Die eine ist ein hydroaromatischer oder ein aliphatischer Kohlenwasserstoff wie Cylohexan, Dekalin oder Hexan usw., die andere ein polares Methanderivat wie Methanol, Nitromethan, Acetonitril. In einem solchen Zweikomponentensystem verteilen sich nach K. Allemann ungleich hoch gesättigte Fettsäuren so, dass sich der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Zahl der Doppelbindungen immer stärker zugunsten der polaren Phase verschiebt. Aber noch bei Linolensäure ist die Konzentration in der paraffinreichen Phase erheblich grösser.

Da die genannten Zweikomponentensysteme die von uns zur Verteilung herangezogenen Gemische, nämlich Sterine, sehr schlecht lösen, werden gute Sterinlösungsmittel mit Homogenisatorwirkung als dritte Komponenten gewählt, nämlich Benzol, Nitrobenzol, Tetrachlorkohlenstoff usw.

In einer zweiten Gruppe werden zweiphasige Dreikomponentensysteme zusammengefasst, bei denen eine Umkehr des Verteilungskoeffizienten im Innern der Mischungslücke möglich ist. Verteilt sich nämlich eine Substanz S im beschränkt mischbaren Zweikomponentensystem A—B z. B. zugunsten von A, so ist eine Inversion des Verteilungskoeffizienten denkbar, wenn der Homogenisator C, der ein sehr gutes Lösungsmittel für S sein muss, in die an B reiche Phase bevorzugt aufgenommen wird. Der kritische Punkt liegt dann auf der Konodallinie näher bei A. Durch das starke Ueberwiegen des Homogenisators in der B-reichen Phase kann in der Nähe des kritischen Punktes eine Verteilung zu ihren Gunsten vorliegen. Das heisst aber, dass im Innern der Mischungslücke, an einer nichtkritischen Stelle des Systems eine Verteilung im Verhältnis 1 : 1 vorliegen muss.

Für beide Systemtypen werden die Methoden zur Bestimmung der Konodallinie, des kritischen Punktes und der Konoden beschrieben.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit Versuchen zur Verteilung verschieden hoch gesättigter Sterine.

Die Darstellung von reinem 7-Dehydrocholesterin sowie der Benzoate und Acetate von Cholesterin und 7-Dehydrocholesterin wird beschrieben.

In ausgedehnten Versuchsreihen werden Bedingungen gesucht, unter denen 7-Dehydrocholesterin in möglichst konzentrierten Lösungen über

längere Zeit ohne Veränderung haltbar ist. Es wurde gefunden, dass Lösungen von 7-Dehydrocholesterylbenzoat umso haltbarer sind, je geringer ihre Konzentration ist. 10^{-3}-prozentige Lösungen bleiben während mindestens einem Monat fast unverändert, wogegen 0,2-prozentige Lösungen schon nach etwa 10 Tagen nur noch 10 Prozent des ursprünglichen Gehalts aufweisen. Diese Beobachtung steht in Widerspruch zu den Erfahrungen mit den Lösungen des freien 7-Dehydrocholesterins, die sich umso rascher verändern, je konzentrierter sie sind.

Die Resultate über die Beständigkeit höher konzentrierter Lösungen sind nicht eindeutig; hier scheinen noch unbekannte Faktoren mitzuspielen.

Bei den Verteilungsversuchen bestätigt sich die Beobachtung der Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Sättigungsgrad auch für die Sterine. Die gefundenen Trennfaktoren sind aber für eine rationelle Trennung in grösserem Maßstabe ungenügend.

Im dritten Abschnitt wird die Verteilung von Polystyrol in den Systemen Cyclohexan-Nitromethan-Nitrobenzol und Dekalin-Nitromethan-Nitrobenzol daraufhin untersucht, ob eine Umkehr des Verteilungskoeffizienten stattfinde. Da aber schon durch Zugabe von sehr geringen Mengen Nitromethan die Löslichkeit des Polystyrols in beiden Phasen um mehrere Zehnerpotenzen herabgesetzt wird, konnten keine quantitativen Messungen vorgenommen werden.

LEBENSLAUF

Am 2. November 1927 wurde ich, Conrad Brüschweiler von Salmsach, in Zürich geboren. Ich besuchte in Bern die Primarschule, das Städtische Progymnasium und die Literaturabteilung des Städtischen Gymnasiums. Nach bestandener Maturitätsprüfung studierte ich vom Herbst 1947 an während drei Semestern an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule. Im Frühjahr 1949 immatrikulierte ich mich an der Universität Bern, wo ich Chemie, Physik und Physiologie studierte. Im Sommer 1954 bestand ich die Lizentiatsprüfung und begann anschliessend unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Signer mit der Ausführung meiner Dissertation.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547620_0139